

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-243566
(P2000-243566A)

(43) 公開日 平成12年9月8日(2000.9.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	
33/22		33/22	D

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-42355

(22) 出願日 平成11年2月19日(1999.2.19)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 榎本 和弘

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72) 発明者 和所 純一

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(74) 代理人 100078282

弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

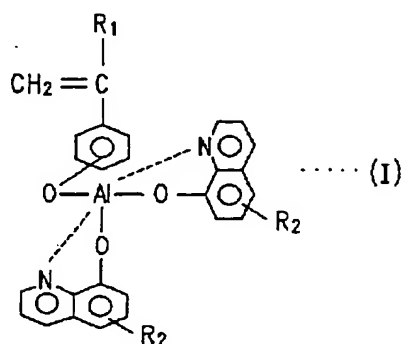
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 化学的な劣化や物理的な劣化が少なく、基板との接着性が良好で大量生産に適応でき、発光効率が高く、低駆動電圧で、高輝度な青色発光が得られる有機EL素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I) で表されるスチレン誘導体化合物を塗布または蒸着し、アニールした薄膜を発光層として用いる。

【化1】

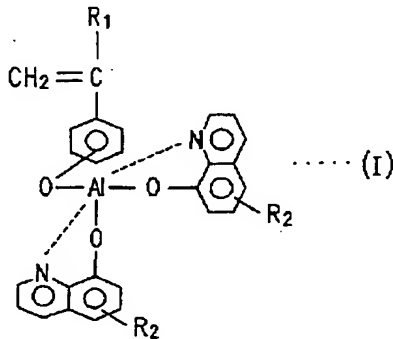


(上記式中、R₁はメチル基または水素であり、R₂はメチル基、エチル基、ハロゲンまたは水素である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (I) で表されるスチレン誘導体化合物を界面重合させた薄膜層を備えている有機電界発光素子。

【化1】



(上記式中、R₁はメチル基または水素であり、R₂はメチル基、エチル基、ハロゲンまたは水素である。)

【請求項2】 前記薄膜層は、前記スチレン誘導体化合物を基板上に真空蒸着したものである請求項1に記載の有機電界発光素子。

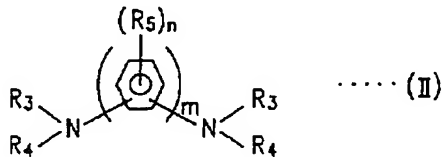
【請求項3】 前記薄膜層は、前記スチレン誘導体化合物を基板上に塗布したものである請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 前記薄膜層は、前記スチレン誘導体化合物のメタ体及びパラ体の共重合体である請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項5】 基板上に陽極、正孔注入輸送層、発光層及び陰極がこの順にまたは逆の順に設けられ、前記薄膜層が該発光層として設けられている請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項6】 前記発光層と正孔注入輸送層との間に電子障壁層が設けられ、該電子障壁層中に下記一般式 (I) で表されるN、N'型芳香族アミン化合物が含有されている請求項5に記載の有機電界発光素子。

【化2】

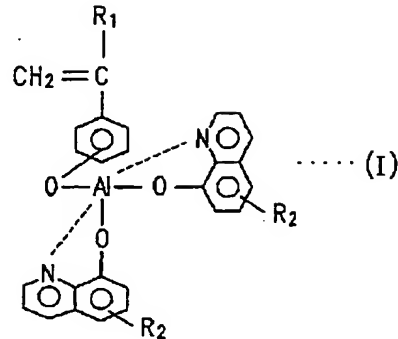


(上記式中、R₃及びR₄は各々独立して置換または非置換のアリール基、或いは置換または非置換のベンジル基であり、R₅はメチル基、エチル基、メトキシ基、ハロゲンまたは水素であり、n及びmは各々独立して1、2または3である。)

【請求項7】 下記一般式 (I) で表されるスチレン誘導体化合物を基板上に蒸着または塗布した後でアニールすることにより界面重合させる工程を含む有機電界発光

素子の製造方法。

【化3】



(上記式中、R₁はメチル基または水素であり、R₂はメチル基、エチル基、ハロゲンまたは水素である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定構造のスチレン誘導体化合物を基板上に塗布または真空蒸着した後で、熱や光等によりアニールした薄膜を構成層とする有機電界発光素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】有機電界発光素子（以下、EL素子と称する）は、自己発光性を有するために視界認識性が高いこと、及び完全固体素子であるために耐衝撃性に優れていること等の特徴を有していることから注目され、近年、各種表示やバックライト用ランプ等の用途に対する利用が期待されている。

【0003】このEL素子には、発光層に無機化合物を用いる無機EL素子と、発光層に有機化合物を用いる有機EL素子とがある。その中でも、有機EL素子については、印加電圧を低くし、かつ、フルカラー対応を可能とすることを目的として、その実用化研究が積極的に行われている。

【0004】上記有機EL素子においては、陽極／発光層／陰極の構成を基本とし、これに陽極から注入された正孔を効率良く発光層に伝達する機能を有する正孔注入輸送層や、陰極から注入された電子を効率良く発光層に伝達する機能を有する電子注入輸送層を適宜設けたものがよく知られている。

【0005】このような構成の有機EL素子の中で優れた性能を有しているものとして、例えば米国特許第4,539,507号、同第4,769,292号、特開昭59-194393号公報、特開昭63-295695号公報等には、陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極の構成を有する素子が開示されている。

【0006】この構成の有機EL素子においては、正孔注入輸送層として薄膜形成性に優れた材料を用いることにより、正孔注入輸送層と発光層との合計膜厚を150nm以下にすることを可能にしており、その結果、20

V以下の駆動電圧で高輝度の発光を得ることに成功している。

【0007】さらに、正孔注入輸送層中に電子を輸送せずに電子に対して障壁として作用するトリフェニルアミン系の正孔注入輸送化合物を用い、正孔注入輸送層と発光層との界面に存在する電子障壁によりこの界面の発光層側に電子の蓄積を行って発光効率を高め、発光層の材料としてアルミニウム(III)錯体を用いることによって、10V以下の低い印加電圧で1000cd/m²の高輝度の緑色発光を発光効率1.5ルーメン/Vで実現している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、有機EL素子における発光機構は電子と正孔の再結合であるので、発光ダイオードなみに2V~6Vの低電圧駆動が可能ではある。しかし、現状では駆動電圧はここまで至っていない。これは、陽極と正孔注入輸送層との界面に正孔注入に対するエネルギー障壁が存在すること、或いは発光層と陰極との界面に電子注入に対するエネルギー障壁が存在することによる。

【0009】さらに、発光の量子効率の上限は40%近くであると言われているが、有機EL素子においては、未だ3%程度しか量子効率を得られていない。

【0010】このように、陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極の構成を有する有機EL素子においては、他の構成の有機EL素子に比べて性能が優れているものの、駆動電圧及び発光効率については必ずしも十分満足し得るものではない。その中でも、有効に青色を発光可能な有機EL素子は実現されていない。さらに、有機EL素子は、無機EL素子に比べて材料の劣化特性が良くないため、長時間の使用に耐えられないという問題点も未だ解決されていない。

【0011】本発明は、このような従来技術の課題を解決するためになされたものであり、水や酸素等の物質による化学的な劣化や、光や熱等による物理的な劣化の両方の劣化が少なく、しかも高性能なフォトリソグラフィ機能を有する新規な薄膜層を形成し、良好な発光効率、高輝度発光、低駆動電圧での発光が可能で、化学的な劣化や物理的な劣化が少なく、しかも基板との接着性が良好で大量生産に適応可能な有機EL素子及びその製造方法を提供することを目的とする。加えて、その薄膜層を発光層として用いることにより、高効率な青色発光が可能な有機EL素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

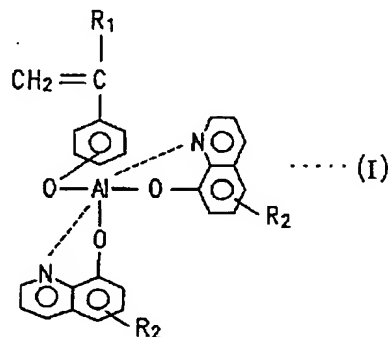
【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述したような優れた特徴を有し、主として青色の発光が可能な有機EL素子を開発すべく、鋭意検討を重ねた。その結果、陽極/発光層/陰極の基本構成において、下記一般式(I)で表される特定構造のスチレン誘導体化合物を

基板上に真空蒸着または塗布した後、熱や光等によってアニールすることによって高分子化(界面重合)した薄膜層を、特に、発光層として用いることにより、各界面に存在する電荷注入に対するエネルギー障壁が緩和されてより低い駆動電圧が可能となる上に、高輝度化、高密着性、熱的安定性及び高耐久性が可能となり、青色の高い発光効率と長時間安定なEL素子が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。さらには、必要に応じて特定の電子障壁層を設けることにより、発光効率がより一層向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】本発明の有機EL素子は、下記一般式(I)で表されるスチレン誘導体化合物を界面重合させた薄膜層を備えており、そのことにより上記目的が達成される。

【化4】



(上記式中、R₁はメチル基または水素であり、R₂はメチル基、エチル基、ハロゲンまたは水素である。)

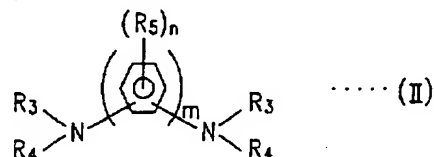
【0014】前記薄膜層は、前記スチレン誘導体化合物を基板上に真空蒸着したものであってもよく、前記スチレン誘導体化合物を基板上に塗布したものであってもよい。

【0015】前記薄膜層は、前記スチレン誘導体化合物のメタ体及びパラ体の共重合体であってもよい。

【0016】基板上に陽極、正孔注入輸送層、発光層及び陰極がこの順にまたは逆の順に設けられ、前記薄膜層が該発光層として設けられていてもよい。

【0017】前記発光層と正孔注入輸送層との間に電子障壁層が設けられ、該電子障壁層中に下記一般式(II)で表されるN, N'型芳香族アミン化合物が含有されていてもよい。

【化5】

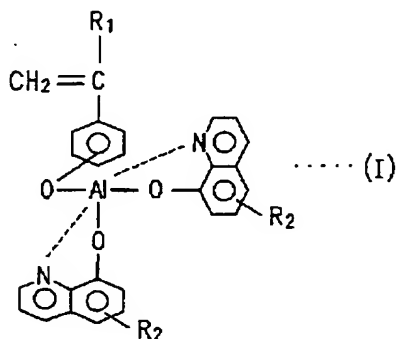


(上記式中、R₃及びR₄は各々独立して置換または非置

換のアリール基、或いは置換または非置換のベンジル基であり、 R_1 はメチル基、エチル基、メトキシ基、ハロゲンまたは水素であり、 n 及び m は各々独立して1、2または3である。）

【0018】本発明の有機EL素子の製造方法は、下記一般式(I)で表されるスチレン誘導体化合物を基板上に蒸着または塗布した後でアニールすることにより界面重合させる工程を含み、そのことにより上記目的が達成される。

【化6】



(上記式中、 R_1 はメチル基または水素であり、 R_2 はメチル基、エチル基、ハロゲンまたは水素である。)

【0019】以下、本発明の作用について説明する。

【0020】本発明にあっては、特定構造のスチレン誘導体化合物を基板上に真空蒸着または塗布し、熱や光等によってアニールすることにより、基板との接着性が良好で化学的・物理的劣化の少ない安定したアモルファス状態の膜が得られる。この薄膜を発光層として用いることにより、後述する実施形態に示すように、低い発光開始電圧で高輝度な青色の発光が得られ、安定性が高い有機EL素子を実現することができる。

【0021】陽極と発光層との間に正孔注入輸送層を設けたり、陰極と発光層との間に電子注入輸送層を設けたりすることによって、陽極から注入された正孔や陰極から注入された電子を効率よく発光層に伝達することができる。

【0022】発光層と正孔注入輸送層の間に電子障壁層を設けたり、発光層と電子注入輸送層との間に正孔障壁層を設けたりすることによって、陰極側に出て行こうとする正孔や陽極側に出て行こうとする電子を発光層内に蓄積させて発光効率を高めることができる。例えば上記一般式(III)で表されるN、N'型芳香族アミン化合物を含有する電子障壁層を設けることにより、後述する実施形態に示すように、輝度を大きく向上させることができる。

【0023】

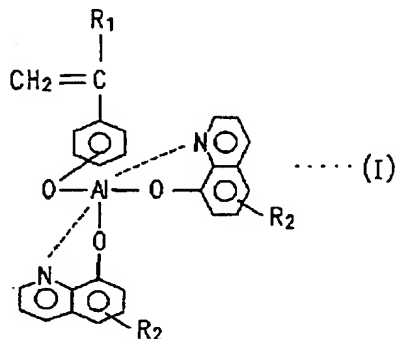
【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について説明する。

【0024】下記一般式(I)で表されるスチレン誘導

体化合物は、CA (Chemical Abstract) やJOC (Journal of Organic Chemistry) 等にも記載されていない化合物である。

【化7】

10



(上記式中、 R_1 はメチル基または水素であり、 R_2 はメチル基、エチル基、ハロゲンまたは水素である。)

【0025】その反面、関連する化合物の合成法は、従来から良く知られている方法が適用可能であり、例えば、特開平7-150139号公報、特開平7-196620号公報、特開平6-145146号公報、Anal. Chem., 40巻、1938、(1968)、J. Chem. Soc., 1489 (1949) 等にこのような合成法が記載されている。

【0026】以下に、上記一般式(I)で表されるスチレン誘導体化合物の合成方法についてより詳しく説明する。

【0027】2-メチル-8-ヒドロキシキノリン2当量〜3当量の無水トルエン溶液を、トリブチルアルミニウム1当量の無水トルエン溶液の中に加え、10分〜20分程度ゆるやかに攪拌する。次に、メタ体：パラ体=6：4のヒドロキシスチレン(信越化学社製)1当量〜1.5当量の無水トルエン溶液を加える。この反応液を1時間〜3時間程度加熱還流させることにより白色ないしは黄白色の粉末が析出する。必要に応じて、ラジカルが発生しにくい60℃以下の温度で反応を行ったり、さらに、非フェニール系重合禁止剤(例えばヒンダードアミン)を添加することもある。精製は、まず、イソプロピルアルコール、次にアセトンを用いて超音波洗浄により行った。生成物の純度及び同定はケルダール法による含有窒素値により判断した。

【0028】

実測値：6.52% (計算値：6.45%)

純度：98.5%

さらに、灰化法(白金ボート約600℃で加熱)によりAl含有値をAl、Oとして換算し、中和測定(0.1規定塩酸-0.1規定苛性ソーダ、指示薬フェノールフタレイン)によっても判断を行った。

【0029】なお、上記一般式(I)で表されるスチレ

ン誘導体化合物の出発原料であるヒドロキシスチレンは、通常、ブロムフェノールをグリニャール化してアセトアルデヒドと反応させることによりカルビノール体にし、これを水酸化カリウム等でアルカリ処理することにより脱水して得られる。ブロム化を行うとメタ体及びパラ体が一般には6:4の割合で生成されるが、これらを単離しても、或いはミックスチャーの状態で原料として用いてもよい。

【0030】以上のようにして上記一般式(I)における R_1 及び R_2 が水素であるスチレン誘導体化合物が得られるが、 R_1 及び R_2 の少なくとも一方がメチル基である他のスチレン誘導体化合物もほぼ同様の方法により合成することができる。

【0031】このようにして得られる上記一般式(I)で表されるスチレン誘導体化合物はいずれも青色の蛍光を有していた。

【0032】このスチレン誘導体化合物を用いて蒸着法または塗布法により薄膜を形成し、不活性ガス中でアニールする。

【0033】蒸着法の場合には、例えば、ボード加熱温度 $50^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $1^{-1}\text{Pa}\sim 10^{-6}\text{Pa}$ 、蒸着速度 $0.01\text{mm/sec}\sim 50\text{mm/sec}$ 、基板温度 $-50^{\circ}\text{C}\sim +150^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 $5\text{nm}\sim 500\text{nm}$ の範囲で条件を適宜選択することが望ましい。しかしながら、蒸着法では薄膜の調節が困難であり、安定した層構成が得られにくく、また、熱による分解の危険性もある。従って、比較的ゆるやかな条件で蒸着を行うのが好ましく、さらに、水分や酸素には十分注意する必要がある。

【0034】塗布法の場合には、例えば、0.1%~2%のジメチルホルムアミド溶液としてスピンコート法により塗布する。

【0035】アニールは、 100°C 以下の比較的低温で時間をかけて行うのが好ましい。

【0036】さらに、反応促進のためにベンゾイルパーオキサイド等の開始剤をスチレン誘導体化合物中にドープしてもよいが、安全上の問題があり、性能の劣化にもつながるので好ましくはない。

【0037】重合が行われているか否かは、FT-IR(フーリエ変換赤外吸収)によりビニル基に基づく $1410\text{cm}^{-1}\sim 1440\text{cm}^{-1}$ の吸収の消滅の有無によって確認した。

【0038】なお、上記一般式(I)において、 R_1 及び R_2 が水素であるもの以外にも、 R_1 がメチル基で R_2 が水素であるもの、 R_1 が水素で R_2 が4-メチル基であるもの、 R_1 が水素で R_2 が5-メチル基であるもの等が挙げられる。さらに、 R_1 がメチル基や水素であり、 R_2 がメチル基、エチル基、ハロゲンや水素であるものも可能である。

【0039】さらに、メタ体またはパラ体の単独重合

体、或いはこれらの共重合体であってもよい。膜特性の向上のためには、 R_1 及び R_2 が同一で、メタ体及びパラ体の共重合体からなるポリスチレン誘導体化合物とするのが好ましい。

【0040】膜特性をさらに向上させるためには、ポリブチラル等ビニル系高分子やポリカーボネート等の縮重合系高分子等をブレンドして皮膜性を向上させることもできるが、これらの高分子は発光機能に悪影響を及ぼすことも考えられるので、できるだけ少量をブレンドするのが好ましい。

【0041】次に、本発明の有機EL素子の代表的な層構成について説明する。

【0042】例えば、

(構成例1)

陽極//発光層/陰極

(構成例2)

陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極

(構成例3)

陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極

等の構成が挙げられる。

【0043】さらに、必要に応じて電荷障壁層を設けることもできる。この電荷障壁層としては、正孔障壁層及び電子障壁層の2つのタイプがあるが、材料的及び効率的な点からは電子障壁層の方が好ましい場合が多い。これらの電荷障壁層を設ける位置は、電子障壁層の場合には発光層と正孔注入輸送層の間であり、好ましくは発光層の陽極側表面に接するように設ける。一方、正孔障壁層の場合には発光層と陰極との間に発光層に接するように設ける。

【0044】例えば、

(構成例4)

陽極/正孔注入輸送層/電子障壁層/発光層/陰極

(構成例5)

陽極/正孔注入輸送層/電子障壁層/発光層/電子注入輸送層/陰極

(構成例6)

陽極/正孔注入輸送層/電子障壁層/発光層/正孔障壁層/電子注入輸送層/陰極

等の構成が挙げられる。

【0045】さらに、場合によってはバッファ層を形成することも必要になる。このバッファ層は、通常、剥離現象の防止、さらには正孔や電子の注入効率の向上を目的として設けられる。広く使用される化合物としては、銅やチタン等の含金属系フタロシアニン顔料や無金属系フタロシアニン顔料、またはトリアルコキシアルミニウム、ジステアリン酸亜鉛、トリアセチルアセトンアルミニウム、ジアセチルアセトンマグネシウム等の各種有機金属化合物、或いはカーボンブラック等が挙げられる。このバッファ層はどの位置に設けるかによって多少の違いがあるが、膜厚 $1\text{nm}\sim 30\text{nm}$ 程度の比較的

薄膜のものでよい。特に、剥離現象が起こり易い層の間に設けるのが好ましく、上記（構成例2）のような構成の場合には陽極と正孔注入輸送層との間や発光層と陰極との間にバッファ層を設けるのが効果的であり、（構成例3）～（構成例6）のような構成の場合には陽極と正孔注入輸送層との間や電子注入輸送層と陰極との間にバッファ層を設けるのが効果的である。

【0046】本発明の有機EL素子においては、上述したような層構成が基板に支持されているのが好ましい。この基板としては特に制限は無いが、一般的に有機EL素子に使用されているもの、例えばガラス、透明プラスチックや石英等からなる基板を用いることができる。

【0047】なお、層構成を多層にすると、有機EL素子の製造において制御が困難となり、問題点も増大するので、できるだけ簡単な素子構造であるのが好ましい。

【0048】次に、本発明の有機EL素子を構成する各層について、さらに詳しく説明する。

【0049】正孔輸送層は、陽極から注入された正孔を発光層まで伝達する機能を有している。

【0050】このような輸送材料としては、従来から電子写真用正孔輸送化合物として知られているものや、従来から有機EL素子の正孔注入輸送化合物として用いられているものを用いることができる。例えば、トリアゾール化合物（米国特許第3,112,197号）、ピラゾリン化合物（米国特許第3,180,729号）、アリアルアミン化合物（米国特許第3,567,450号、同3,180,703号）、ポリフィリン化合物（特開昭63-295695号公報）、スチリルアミン化合物（米国特許第4,127,412号、特開昭54-5445号公報、特開昭54-149634号公報）等、数多くの化合物を挙げることができる。

【0051】上記正孔輸送材料を薄膜化する方法としては、例えばスピンコート法やキャスト法、LB（Langmuir-Blodgett）法、蒸着法等が挙げられるが、均質な膜が得られ易く、かつ、ピンホールが生成しにくいという点から、蒸着法やスピンコート法を用いるのが一般的に好ましい。

【0052】蒸着法を用いる場合、その条件は、使用する有機材料の昇華温度や目的とする薄膜の状態、結晶性、結晶の配向等により異なるが、一般にボード加熱温度50℃～500℃、真空度 10 Pa^{-3} ～ 10^{-6} Pa 、蒸着速度 0.01 nm/sec ～ 50 nm/sec 、基板温度-50℃～+300℃、膜厚5nm～500nmの範囲で適宜選択するのが好ましい。しかしながら、蒸着法では薄膜の調節が困難であり、安定した層構成が得られにくく、また、熱による分解の危険性もある。

【0053】塗布法については、上述したように膜厚の均一性を保持するためにもスピンコート法を用いるのが好ましい。スピンコート法等の塗布法は簡便に薄膜化が可能な方法であるが、このような塗布法を適用可能な材

料は、特に含金属系発光材料ではほとんど見つかっていなかった。従って、主として塗布法により発光層を形成でき、均一で数十nmの膜厚でも対応できる本発明のポリスチレン誘導体化合物は非常に有効である。

【0054】スピンコート法を用いる場合、材料を溶剤に溶かしてスピナーで塗布した後、乾燥する。その条件は、使用する有機材料や溶剤、目的とする薄膜の状態、結晶性、結晶の配向等により異なるが、例えば、ジメチルホルムアミドやジメチルスルホオキシド等の溶剤を0.1%～2%程度の濃度で用いることができる。

【0055】発光層は、固体状態で蛍光性を有する有機化合物からなる膜厚10nm～200nm程度の薄膜状のものであって、（a）電界印加時に陽極または正孔注入輸送層から正孔を注入することができ、かつ、陰極または電子注入輸送層から電子を注入することができる注入機能、（b）注入した電荷（電子または正孔、通常は正孔）を電界の力で移動させる輸送機能、（c）電子と正孔の再結合の場を提供し、この現象によって発光させる機能を有していることが必要である。なお、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさには違いがあっても良く、電子と正孔の移動度で表される輸送機能に大小があっても良いが、どちらか一方の電荷が移動することが望ましい。

【0056】上記注入機能において、陽極材料を適宜選択することにより比較的正孔を注入しやすいという点から、発光層のイオン化エネルギーは6.0V以下であるのが好ましい。一方、陰極材料を適宜選択することにより比較的电子を注入しやすいという点から、発光層の電子親和力は2.5V以下であるのが好ましい。

【0057】本発明の有機EL素子において発光層に用いられる上述のポリスチレン誘導体化合物の発光機能については、その蛍光性とほぼ比例関係にあり、固体状態での蛍光性が強いことが望ましい。

【0058】発光層は、必要に応じて2層以上の積層構造としてもよく、米国特許第4,769,292号に記載されているように、ホスト物質層と蛍光物質層とから構成されていてもよい。この場合、ホスト物質層は薄膜状の層であって、上記発光層の機能のうち、注入輸送機能及び発光機能の一部を受け持つ。一方、蛍光物質層はホスト物質層の中に微量（数%）存在し、電子と正孔の結合に応じて発光するという発光機能の一部を担っていることになる。さらに、薄膜形成性を有していない蛍光物質を発光層に加えてもよく、例えば1,1,3,3-テトラフェニル-1,3-ブタジエンや2,5-ビス（スチリル）-1,3,4-オキサジアゾール等を用いることができる。これらの場合、発光性物質は上記ポリスチレン誘導体化合物であり、上記蛍光物質は発光補助的な働きを有する。

【0059】必要に応じて設けられる電子注入輸送層は、陰極から注入された電子を発光層まで伝達する機能

を有しており、電子伝達化合物からなる。

【0060】このような電子伝達化合物としては特に制限はなく、従来公知の化合物の中から用いることができる。例えば、ニトロ置換フロレンノン化合物、チオピラジンオキシド化合物、ジフェニルキノン化合物、アントラキノジメタン化合物（特開昭57-149259号公報、特開昭58-55450号公報）、アントラン化合物（特開昭61-225151号公報、特開昭61-233750号公報）等が挙げられる。薄膜形成方法についても蒸着法が一般的であり、概ね正孔輸送材料に準じて行われる。

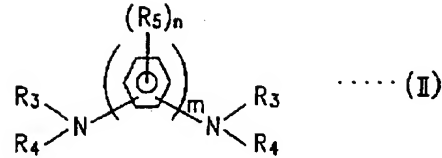
【0061】陽極としては、仕事関数が4 eV以上と大きい金属、合金、導電性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。陽極は、これらの電極物質を用いて蒸着やスパッタリング等の方法により形成する。電極としての抵抗は数10 Ω以下であるのが好ましく、膜厚は材料にもよるが10 nm～300 nmの範囲であるのが好ましい。

【0062】一方、陰極としては、仕事関数が4 eV以下と小さい金属、合金、導電性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。陰極は、これらの電極物質を用いて蒸着やスパッタリング等の方法により形成する。電極としての抵抗や膜厚は陽極とほぼ同程度でよい。

【0063】上記陽極及び陰極のいずれか一方から発光を透過させることにより光の取り出し効率が向上するので、いずれかが透明または半透明であるのが好ましい。通常は、陽極側で発光を透過させるのが一般的であり、透過性が高い材料として例えばITO (Indium Tin Oxide) が広く用いられている。

【0064】電荷障壁層は、電子障壁層及び正孔障壁層の2種類があるが、電子障壁層は発光層から陽極側に出て行こうとする電子を発光層内に留める役割を有しており、この電子障壁層を発光層と正孔注入輸送層との間のいずれかに、好ましくは発光層の陽極側表面に接するように設けることにより、素子の発光効率が向上する。この電子障壁層は、その電子移動度が発光層よりも低い層であるか、または発光層の電子親和力よりも小さい電子親和力を有する層であるのが好ましい。好ましい材料としては、例えば、下記一般式 (III) で表されるN, N' 型芳香族アミン化合物や、トリフェニルアミン系化合物（特開昭59-194393号公報、特開昭63-295695号公報）等の正孔注入材料が開示されており、また、特開平3-77299号公報には無機アモルファス化合物が開示されている。

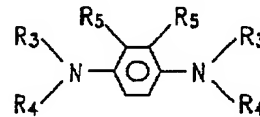
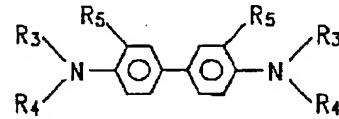
【化8】



（上記式中、R₃及びR₄は各々独立して置換または非置換のアリール基、或いは置換または非置換のベンジル基であり、R₅はメチル基、エチル基、メトキシ基、ハロゲンまたは水素であり、n及びmは各々独立して1、2または3である。）

【0065】上記一般式 (III) 中、各Nに結合されているR₃、R₄は異なってもよい。R₅の置換位置は下記式に示すようにアミノ基のオルソ位であるのが好ましい。さらに、2つのアミノ基の関係は、p位（4, 4' -）であるのが好ましい。

【化9】



【0066】一方、正孔障壁層は発光層から陰極側に出て行こうとする正孔を発光層内に留める役割を有しており、この正孔障壁層を発光層と電子注入輸送層との間のいずれかに、好ましくは発光層の陰極側表面に接するように設けることにより、素子の発光効率が向上する。この正孔障壁層は、その正孔移動度が発光層よりも低い層であるか、または発光層のイオン化エネルギーよりも大きなイオン化エネルギーを有する層であるのが好ましい。例えば、特開平3-77299号公報には無機アモルファス化合物が開示されており、ここではN型のα-SiCが好ましいとされている。しかしながら、電子障壁層に比べて正孔障壁層として非常に有効な化合物は今のところ見つかっておらず、特に、有機系の有効な化合物の開発は今後の課題として残されている。

【0067】本発明の有機EL素子は、例えば以下のようにして製造することができる。

【0068】まず、上記構成例1及び構成例2の有機EL素子は、適当な基板上に所望の陽極材料からなる薄膜を膜厚が500 nm以下、好ましくは10 nm～200 nmの範囲になるように蒸着やスパッタリング等の方法により成膜して陽極を形成した後、正孔注入輸送層を設ける場合には、上述の正孔注入輸送材料を蒸着やスパッタリング等の方法により陽極上に形成して正孔注入輸送層

とする。この正孔注入輸送層の膜厚や成膜条件については、薄膜化する材料の特性や不純物のドーパ量等により影響を受けるため、一概に最適な膜厚を特定することは困難であるが、発光を基板側から取り出す場合には透光率を高めるために膜厚を5 nm～200 nm程度にするのが好ましい。

【0069】次に、この正孔注入輸送層の上に、上記一般式(I)で表されるスチレン誘導体化合物を膜厚5 nm～1500 nmの範囲、好ましくは20 nm～500 nmでスピンコート法等により塗布したり、蒸着法等により蒸着した後、必要に応じて熱や光等によりアニールして発光層を設ける。その上に陰極材料からなる薄膜を膜厚が500 nm以下、好ましくは10 nm～300 nmの範囲になるように蒸着やスパッタリング等の方法により成膜して陰極を形成し、所望の有機EL素子を得る。なお、この有機EL素子の作製において、作製順序を逆にして基板側に陰極、最上層に陽極を設けることも可能である。

【0070】構成例3の有機EL素子は、基本的には構成例2と同様に作製することができる。但し、発光層の上に電子注入輸送層を設ける方法として、有機系材料の場合には蒸着やスパッタリング等の方法を用い、無機系材料の場合にはN型 α -SiC等の薄膜をプラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) 法を用いるのが好ましい。電子注入輸送層の膜厚は、有機系材料であっても無機系材料であっても、発光機能の点からは100 nm以下であるのが好ましい。この有機EL素子の作製においても、作製順序を逆にして基板側に陰極、最上層に陽極を設けることも可能である。

【0071】構成例4の有機EL素子は、構成例1～構成例3と同様に作製することができる。但し、発光層の上に電子障壁層を設ける場合、有機系材料の場合には蒸着やスパッタリング等の方法を用い、無機系材料の場合にはプラズマCVD法を用いるのが好ましい。電子障壁層の膜厚は、有機系材料であっても無機系材料であっても、透過率を損なわないために5 nm～200 nm、好ましくは50 nm以下にする。

【0072】構成例5及び構成例6の有機EL素子についても、構成例1～構成例4に準じて作製することができる。

【0073】このようにして得られる本発明の有機EL素子に対して直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として駆動電圧1 V～30 V程度を印加すると、発光が透明または半透明の電極側から観察できる。一方、逆の極性で電圧を印加しても発光は生じない。

【0074】さらに、本発明の有機EL素子に対して交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の極性になったときのみ発光が生じる。なお、印加する交流電

圧の波形は任意のものでよい。

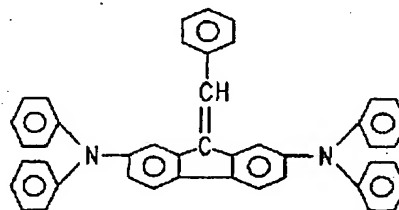
【0075】以下、本発明の実施例についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何等限定されるものではない。

【0076】(実施例1及び実施例2) 透明電極(陽極)として膜厚100 nmのITOを蒸着したガラス基板(25 mm×75 mm×1.1 mm HOYA社製)を透明支持基板とし、これをまずエチルアルコール、次にアセトンを用いて超音波洗浄を行った。次に、この透明支持基板を乾燥窒素ガスで乾燥した。

【0077】次に、この透明支持基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱用ボートに昇華精製を行ったN, N, N', N'-テトラフェニル-2, 7-ジアミノ-9-フルオリデン化合物(下記構造式) 200 mgを入れた。そして、まずボートを230℃～240℃まで加熱し、内容物を0.1 nm/秒～0.3 nm/秒の蒸着速度で基板上に堆積させて膜厚50 nm～75 nmの正孔注入輸送層を成膜した。このときの基板温度は室温であった。

【0078】

【化10】



【0079】このようにして正孔注入輸送層を形成した基板をチャンバーから取り出し、その上に、上記一般式(I)のR₁及びR₂を下記表1に示すものとしたスチレン誘導体化合物をジメチルホルムアミドに溶かした溶液をフィルター過し、スピナーによって塗布した後、80℃で真空乾燥させた。このようにして膜厚約80 nmの発光層を形成した。なお、この実施例1、2及び以下の実施例3～7では全てバラ体の単独重合体を用いた。

【0080】次に、発光層側にステンレススチール製のマスクを設置して再び基板ホルダーに固定し、タングステンバスケットに銀(Ag)ワイヤー0.5 gを入れ、モリブデン製の抵抗加熱用ボートにマグネシウム(Mg)を1 g入れた。そして、真空チャンバー内を1×10⁻⁴ Paまで減圧してMgとAgを同時に蒸着し、膜厚200 nmの陰極を成膜した。

【0081】このようにして作製した実施例1及び実施例2の各有機EL素子について、大気中で直流電圧を15 V印加時に流れた電流値、そのときの輝度、及び発光が認められた最低の電圧値を測定し、その結果を下記表1に示した。

【0082】

【表1】

実施例	スチレン誘導体		電流値 (mA/cm ²)	輝度 (cd/m ²)	開始電圧値 (V)
	R ₁	R ₁			
1	H	H	8.0	3600	3.5
2	H	4-CH ₃	7.7	4100	3.2

【0083】この表からわかるように、上記スチレン誘導体化合物を用いて発光層を形成した実施例1及び実施例2の有機EL素子は、いずれも、低い電圧値で輝度の高い発光が得られた。

【0084】さらに、実施例1及び実施例2の各有機EL素子について、発光強度スペクトルを光電子増倍管の出力比により測定したところ、発光のピークはいずれも430nm付近であり、きれいな青色の発光が得られた。なお、実施例1及び実施例2の有機EL素子の発光スペクトルは図1及び図2に示すようなものであった。

【0085】(実施例3及び実施例4)上記表1に示し*

*た2種類のスチレン誘導体化合物を用いて、蒸着条件気圧 1×10^{-4} Pa、加熱温度180℃で真空蒸着により膜厚40nmの薄膜を成膜し、80℃で約20分間アニールを行った。それ以外はほぼ実施例1及び実施例2と同様にして有機EL素子を作製した。

【0086】この実施例3及び実施例4の各有機EL素子について、大気中で直流電圧を15V印加時に流れた電流値、そのときの輝度、及び発光が認められた最低の電圧値を測定し、その結果を下記表2に示した。

【0087】

【表2】

実施例	スチレン誘導体	電流値 (mA/cm ²)	輝度 (cd/m ²)	開始電圧値 (V)
3	実施例1と同じ	1.2×10	4100	3.8
4	実施例2と同じ	9.2	4300	3.6

【0088】この表からわかるように、上記スチレン誘導体化合物を用いて発光層を形成した実施例3及び実施例4の有機EL素子は、いずれも、低い電圧値で輝度の高い発光が得られた。

【0089】(実施例5～実施例7)上記実施例1の有機EL素子において、正孔注入輸送層と陰極との間に電子障壁層として真空蒸着法により、N, N, N', N'-テトラベンジル-3, 3'ジクロロベンジンを膜厚20nm設けた実施例5の有機EL素子、N, N, N', N'-テトラフェニル-3, 3'ジクロロベンジンを膜厚20nm設けた実施例6の有機EL素子、及びN, N, N', N'-テトラフェニル-p-フェニレンジアミンを設けた実施例7の有機EL素子を作製した。

【0090】これらの有機EL素子の特性を測定した結果、印加電圧16Vで発光輝度が各々7600cd/m²、6900cd/m²及び6700cd/m²の青色の発光が得られた。このように、ベンジン誘導体やフェニレンジアミン誘導体を電子障壁層として用いることにより、発光強度の向上が認められた。なお、発光スペクトルは実施例1とほぼ同様であった。

【0091】(実施例8)メタ体：パラ体=6：4の割合からなるスチレン誘導体化合物を発光材料の前駆体として用いた以外は実施例3と同様にして有機EL素子を作製した。

【0092】この実施例8の素子も、実施例3の素子とほぼ同様の輝度及び発光スペクトルを有していた。さらに、これら2つの素子について輝度1000cd/m²が半減する時間を測定したところ、実施例3の素子では約300時間であったのに対し、実施例8の素子では約350時間以上であった。この要因としては、まず、類似構造体の混融により熱的変化に対する結晶化防止性が向上し、接着性が向上したことが挙げられる。

【0093】

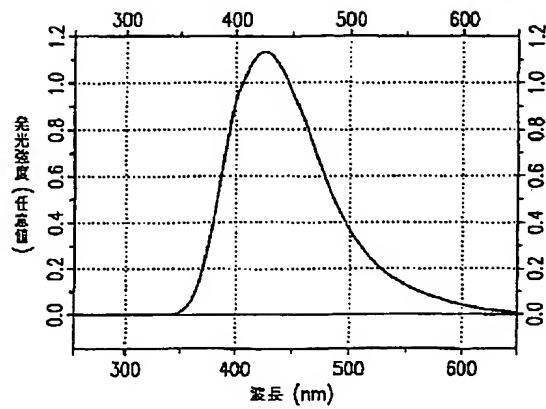
【発明の効果】以上詳述したように、上記一般式(I)で表されるスチレン誘導体化合物を蒸着または塗布してアニールした薄膜を発光層として用いることにより、化合物の構造に基づく熱的安定性(非晶形の保持力及び界面状態での経時安定性等)及び高耐久性を有し、低い駆動電圧で発光効率を高めて高輝度化が可能であり、青色の発光が得られる有機EL素子を実現することができる。さらに、必要に応じて特定の電子障壁層を設けることにより、発光効率をより一層向上させて高輝度な発光を得ることができる。特に、メタ体とパラ体の共重合体では、さらに優れた特性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

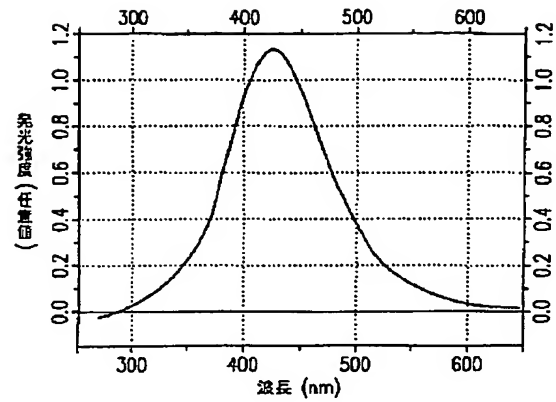
【図1】実施例1の有機EL素子の発光スペクトルを示す図である。

【図2】実施例2の有機EL素子の発光スペクトルを示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB06 AB12
 AB13 AB15 AB18 CA01 CA02
 CA05 CB01 DA00 DB03 EB00
 FA01 FA03